

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-011591

(43)Date of publication of application : 21.01.1985

(51)Int.Cl.

C10M169/06
//(C10M169/06
C10M119:24
C10M145:10
C10M159:06)
C10N 30:00
C10N 50:10

(21)Application number : 58-116866

(71)Applicant : KYODO YUSHI KK
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.06.1983

(72)Inventor : NAKANISHI YUKIO
TSUCHIYA MASANORI
ENDO TOSHIKI
KURAHASHI MOTOFUMI
ICHIMARU TETSUO
ANDO MASAO

(54) POLYUREA GREASE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyurea grease compsn. having good shear stability in a hydrous state and excellent lubricating property, prepd. by mixing polyurea grease, polymethacrylate and montan wax acid ester by a specified method.

CONSTITUTION: A polymethacrylate is added in an amt. of about 0.5W5wt% to a polyurea grease obtained by reacting an isocyanate with an amine in a base oil. The mixt. is heated to about 180W200°C under stirring at a heating rate of about 1°C/min or higher. After cooling to near the room temp., about 0.5W 10wt% montan wax acid ester is mixed into the above, followed by defoaming to obtain the aimed polyurea grease compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—11591

⑤ Int. Cl.⁴
C 10 M 169/06
// (C 10 M 169/06
119:24
145:10
159:06)
C 10 N 30:00
50:10

識別記号

庁内整理番号
2115—4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリウレアグリース組成物

⑯ 特 願 昭58—116866
⑯ 出 願 昭58(1983)6月30日
⑯ 発 明 者 中西幸夫
平塚市中里40—24
⑯ 発 明 者 土谷正憲
横浜市戸塚区汲沢町1748
⑯ 発 明 者 遠藤敏明
藤沢市辻堂元町4—15—17

⑯ 発 明 者 倉橋基文
東海市名和町北の山(番地なし)新日鐵北の山社宅3—401
⑯ 発 明 者 一丸哲夫
東海市加木屋町北鹿寺16—43
⑯ 出 願 人 協同油脂株式会社
東京都中央区銀座二丁目16番7号
⑯ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 ポリウレアグリース組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリウレアグリースにポリメタクリレート
を添加して温度を急上昇させ、その後冷却し
ついでモンタンワフクス酸エステルを添加し
混練して成ることを特徴とするポリウレアグ
リース組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はより改良されたポリウレアグリース組
成物に関するもので、詳しくは含水時の剪断安定
性と潤滑性とのより改良されたポリウレアグリー
ス組成物に関するものである。

ポリウレアグリースは基油中でイソシアネート
とアミンとを反応させて得られるグリースであり、
ポリウレア化合物が分散し増稠しているグリース
であつて耐熱性グリースとして期待されているも
のであるが、含水時の剪断安定性および潤滑性に
更に改良すべき点があることが認められている。
今回含水時の剪断安定性をより改良しようとし、

また潤滑性もさらに向上させようとし研究の結果、
イソシアネートとアミンを反応させた後、ポリメ
タクリレートを添加して温度を急上昇し、その後
冷却しついでモンタンワフクス酸のβ面アルコー
ルエステルを添加して製造するようにした本発明
によつて上記の目的が完全に達成できることを知
り得て本発明に至つたものである。

本発明で使用するイソシアネートはジフェニル
メタン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソ
シアネート、ナフチレン-1,8-ジイソシアネー
ト等の芳香族ジイソシアネートであつて、これと
ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミ
ン、ヘキサデシルアミン、アイコシルアミン、牛
脂アミン、ヤシ油アミン、アニリン、p-トルイ
ジン、ナフチルアミン等のモノアミンと反応させ
て得られるジウレア化合物が本発明の目的に最も
適するポリウレア化合物である。以下主としてジ
ウレア化合物を基油に分散させたジウレアグリー
スについて製造方法を説明する。しかし、ジイソ
シアネート、ジアミン、モノイソシアネート、モ

ノアミンを反応させて得られるトリウレア化合物、またはジイソシアネート、モノアミン、水を反応させて得られるトリウレア化合物またはジイソシアネート、モノアミン、ジアミンを反応させて得られるテトラウレア化合物もジウレア化合物よりやや劣るが使用し得るポリウレア化合物である。本発明に使用する基油は精製鉱油および合成油である。また其の他の添加剤は酸化防止剤、高圧添加剤、防錆剤等である。

本発明を好ましい具体例に基いて説明すると、基油の一部を反応釜に仕込み80℃に加熱してイソシアネートを加え、攪拌して混和し、ついで別釜で基油の残部を80℃に加熱しアミンを加え、溶解した組成物を反応釜に加え攪拌して反応させる。この時反応熱により反応釜中の組成物の温度は約100℃に上昇する。この温度に保持して反応物の赤外吸収を測定し、未反応のイソシアネートが認められなくなるまで攪拌を継続する。

これが反応の第1段階であつて、この間にイソシアネートとアミンが反応しポリウレア化合物を

(3)

であるから、毎分1～5℃の範囲の内では毎分5℃が最も好ましい速度である。第2段階終了後の組成物を冷却し室温近くでその他の添加剤を加え、混練し脱泡すれば製品となり本発明の第1の目的の含水時の剪断安定性の改良されたポリウレアグリースを得ることができる。

次に第2の目的の潤滑性を改良しようとして更に研究を進めた所、第2段階終了後、室温近くまで冷却した状態の組成物に0.5～10重量%のモンタンワックス酸エステルを添加し混練し脱泡したものが潤滑性が著しく向上している事を見出して、ここに含水時の剪断安定性と潤滑性の共に優れたポリウレアグリースを得ることができ本発明の目的を達成することができたのである。尚市販のポリウレアグリースに上記第2段階以降の工程を適用して本発明の目的を達成することもできる。

本発明に使用するポリメタクリレートは潤滑油の粘度指数向上剤または粘度指数向上剤兼清浄分散剤として一般に使用されているすべてのタイプを含むものである。

(5)

生成し攪拌によつて基油中に均一に分散する。この第1段階においては反応物の温度は20～180℃に保持する事が好ましい。20℃より低くでは反応し難い、180℃より高くでは反応が速すぎ生成したポリウレア化合物が基油中に均一に分散し難い。第1段階の反応方法は公知の方法とほぼ同じである。

次に反応釜にポリメタクリレート0.5～5重量%を添加してから加熱して攪拌しつつ釜中の組成物の温度を毎分1℃以上の温度上昇速度で上昇させて180～200℃の温度に達せしめる。これが第2段階である。ここにおいて温度上昇速度は毎分1℃が最低でこれ以下では含水時の剪断安定性改良の効果はない。毎分1℃以上であればすべての速度において効果はある。しかし量産の場合に加熱能力に限界があるから、無限に速度を大にすることは出来ない。よつて毎分1～5℃が実用上適当な範囲である。しかしこれで最高速度が限定されるものではない。また反応組成物は加熱時間はなるべく短くして酸化を防止するのが良いの

(4)

すなわち前者のメタクリル酸アルキルエステル単独重合体であるいわゆる非分散型ポリメタクリレートまたは後者のメタクリル酸アルキルエステル中にメタクリル酸ジエチルアミノエチルエステルのような極性メタクリル酸エステル、8-メチル-5-ビニルピリジンのようなアミン、N-ビニルピロリジノンのようなアミド等の極性モノマーを全量に対して10重量%程度混合して共重合させた共重合体であるいわゆる分散型ポリメタクリレートが使用できる。ここにおいてメタクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は1～18で重合体、共重合体の平均分子量は10,000～1,500,000が使用し得る範囲である。これらはいずれも公知のものである。

本発明においてかような公知のポリメタクリレートをポリウレアグリースの製造工程においてイソシアネートとアミンの反応終了後に添加し20～180℃より180～200℃まで毎分1℃以上の温度上昇速度で上昇させることによつて含水剪断安定性が著しく改良されたポリウレアグリース

(6)

が得られることは本発明者等がはじめて見出したものである。

このポリメタクリレートは温度上昇後の高温状態のグリース組成物に添加する場合または温度上昇し冷却後に添加する場合等の工程中の他の時期に添加するときは本発明の効果は得られないことも見出された。ポリメタクリレートの添加量は0.5重量%未満では効果がなく10重量%を越すと含水時の剪断安定性は向上するがグリースの流動性を損うので適当でない。

ポリメタクリレートがかような効果を有する原因はまだ十分解明されてはいないが、大略次の事は考えられる。

ポリメタクリレートは油中に分散して存在する時は低温においては小さい氷まり状に凝集しており、高温になると広がって氷まり状のものの体積が大きくなる。本発明において基油とポリウレア化合物と共存する系にポリメタクリレートが添加され攪拌されながら温度が急上昇すると氷まり状のものの体積が急激に増大し、その隙間にポリウレ

ア化合物が容易に入り込み、次に冷却すれば氷まり状は収縮してポリウレア化合物をつつまながらこのポリウレア化合物がミセル化してグリース状となるので、ポリウレア化合物のミセルは耐水性のよいポリメタクリレートによつて被覆される。

かようにしてイソシアネートとアミンの反応後にポリメタクリレートを0.5～10重量%添加し毎分1℃以上の温度上昇速度で20～180℃より180～200℃に上昇し次に冷却する事により含水時の剪断安定性の優れたポリウレಾಗリースが得られたのである。

次に本発明の第2の目的の潤滑性の向上に使用するモンタンワックス酸エステルは西欧、米国等で褐炭中に含まれて産出するモンタンワックスを精製し分解して得られるモンタンワックス酸とエチレングリコール、ブチレングリコールのような2価アルコールとを縮合したエステルで硬質のワックスであつて普通にはカルナウバワックスと同様にポリッシュに使用するものであるが、本発明においては前記の使用方法で潤滑性が著しく向上

(7)

する事を見出したものである。使用する2価アルコールは炭素数2～6のものが効果のある範囲で、特に炭素数4のブチレングリコールが最も効果がある。かような効果のある理由についてはモンタンワックス酸は炭素数25～81の高分子酸でこの2分子と2価アルコール1分子と縮合すると炭素数54～86の高分子ワックスとなり融点も88～85℃となる。かような高分子で高融点のワックスを70℃以下でグリースに混入し混練すれば溶融せず微細に分散して物理的に混合している状態となる。このワックスは長い炭化水素鎖により金属に付着性の強いものであるからグリースが摩擦面に接触するとグリースより容易に分離し摩擦面に付着し摩擦熱により溶融して強靱な油膜となり優れた潤滑性が得られるものと考えられる。なお、モンタンワックス酸エステルの添加量は0.5重量%未満では効果がなく、10重量%を越すと潤滑性は良いがグリースが硬くなり付着性、給油性が劣り適当でないので0.5～10重量%の範囲とする。

(8)

(8)

次に第1表に示した実施例、比較例によつてより具体的に説明する。なお第1表に記載してある含水剪断安定性および潤滑性の試験方法は次の通りである。

1. 含水剪断安定性

A S T M D 1 8 8 1 のシェールロール試験方法に準拠して行う方法であつてグリース中に水を10%含ませたものを試料として温度80℃で24時間運転し、試験前後のグリースのちよう度差により含水剪断安定性の優劣を判定した。

2. 潤滑性

A S T M D 2 7 8 2 のティムケン極圧試験方法に準拠して行う方法であつて、摩擦試験片リングに0.2gの試料グリースを均一に塗布してこれを毎分800回転で回転し、一方の摩擦試験片ブロックをそのリングに10ポンドの荷重で加圧し8時間の試験を行い、その間の脱付の有無、ブロックの温度上昇およびブロックに生じた摩耗痕の幅を測定しこれらの数値より潤滑性の優劣を判定した。

(10)

実施例 1

鉱油の $\frac{1}{8}$ 量を反応釜に仕込み80℃に加熱しジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート全量を加え攪拌し混和した。

別の溶解釜に鉱油の残量を仕込み80℃に加熱し牛脂アミン・トリイジン、アニリン、それぞれ全量を鉱油に加え攪拌し溶解しておき、これを反応釜に加え攪拌して反応させた。反応熱により温度が上昇し100℃となつた。100℃に一定に保ち攪拌を継続し10分後反応組成物の赤外吸収を測定しイソシアネートの吸収を認めなかつたので、ポリメタアクリレート5重量%を加え攪拌しつつ加熱して温度上昇速度を毎分8℃として180℃に到達するまで急上昇させ、ついでたゞちに攪拌しつつ冷却して30℃に到達した所でモンタンワツクス酸エステルを0.5重量%加え、均一になるまで攪拌した後さらにロールミルで混練し試料とした。

実施例 2

実施例 1と同じ方法でモンタンワツクス酸エス

(11)

テルの添加量を10%とし急上昇到達温度を800℃としさらにモンタンワツクス酸エステルの添加量を5重量%にして行い試料とした。

実施例 7

本例は脂肪族アミンが主体である。実施例 1と同じ方法でモンタンワツクス酸エステルの添加量を5重量%にして行い試料とした。

比較例 1～4

実施例 1と同じ方法でポリメタアクリレートの添加量を0%（比較例 1）0.1重量%（比較例 2）、5重量%（比較例 3、4）、モンタンワツクス酸エステルの添加量はいずれも0%として行いそれぞれ試料とした。ただし、比較例 1、3は実施例 1と同じ芳香族系、比較例 2、4は実施例 4と同じ脂肪族系である。また比較例 5および6は市販のポリウレアグリースである。

以上の試料についてそれぞれグリースの性状、含水剪断安定度、潤滑性について試験を行い効果を確かめた。

第1表記載の試験結果より本発明の範囲のもの

(12)

テルの添加量のみ変えて5%として行い試料とした。

実施例 3

実施例 1と同じ方法でモンタンワツクス酸エステルの添加量のみ変えて10%として行い試料とした。

実施例 4

実施例 1～3および5～6がアミンが芳香族が主体で従つて生成するポリウレア化合物の末端基が芳香族が主体となるのに対して本例は脂肪族アミンが主体である。製造方法は実施例 1と同じ方法でモンタンワツクス酸エステルの添加量を5重量%として行い試料とした。

実施例 5

実施例 1と同じ方法でポリメタアクリレートの添加量を変えて0.5重量%とし急上昇到達温度を180℃としさらにモンタンワツクス酸エステルの添加量を5重量%として行い試料とした。

実施例 6

実施例 1と同じ方法でポリメタアクリレートの

(13)

はその他のものと比較して目的とする含水剪断安定度と潤滑性が共に著しく改良されていることが確認された。

本発明のポリウレアグリースはもとより各種機械の潤滑用に使用して好適なものであるが、基油を適当に選択することによりトラクションドライブ流体としても適用し得るものである。すなわちトラクションドライブ装置に適用される流体がころがり接触面における高圧下の薄膜状態にあつて流体の油膜が硬化してころがり摩擦係数（トラクション係数）を増大する能力が大きいような基油（例えばトルエンまたはキシレンアルキル化生成物、水素添加物、アルファメチルスチレン線状8量体水素添加物等）を用いることによりトラクション係数の大きいグリース流体が得られる。

かようなグリースはトラクション係数が大きくかつ含水剪断安定性、潤滑性が優れているものであるからトラクションドライブ装置の動力伝達を有効に行ないつつ、悪条件の使用状態にあつても長期安定に適用する事が可能で、また装置の摩耗を有効に防止し得る機能を有するものである。

(14)

第 1 表

| | 実 測 | | | | | 例 | | | | | 比 較 | | | | | 例 | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| ベークス | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 | 89.8 |
| グリース | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| グリース配合 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 |
| オクチルアミン | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| P-トリルイジン | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| アニリン | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| ポリスチレン | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| メタクリレート | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 平均分子量 25,000 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| モンタニワックス | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| アレングリン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| グリースの性状 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 | 801 |
| 含水剪断安定度 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 |
| シユルロール | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 | 898 |
| 含水10%, 80°C 4時間 | + 61 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 | + 10 |
| 潤滑性 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 | 純付の有無 |
| タイムケン法 | 150 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 0.2%, 10°C 4時間 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| テストピース | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| 磨耗率 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |

(15)

第1頁の続き

②発 明 者 安藤正夫
東海市加木屋町鎌吉良根33-1
新日鐵社宅1号棟502

①出 願 人 新日本製鉄株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番3号